

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 666.295.5

А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$

Проведено комплексное изучение процессов структуро- и фазообразования полуфриттованных глазурных покрытий, синтезированных в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Выявлена взаимосвязь между химико-минералогическим составом глазурной композиции, структурой и физико-химическими свойствами покрытий. Структура глазурей характеризуется единым, непрерывным алюмокремнийкислородным каркасом, в который могут встраиваться группы $[\text{TiO}_4]$ и $[\text{ZnO}_4]$. Оксид цинка в исследуемых глазурных покрытиях выступает в роли оксида-модификатора. Катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей, понижает температуру плавления глазурей, повышает их температурный коэффициент линейного расширения.

Комплексное исследование физико-химических свойств, структуры и фазового состава синтезированных стеклокристаллических покрытий позволило выявить, что для получения износостойких глазурей плиток для полов в изученной системе соотношение $\text{TiO}_2 : \text{ZnO}$ должно составлять от 2 до 3.

Установлено, что высокая степень износостойкости глазурных покрытий и антискользкая бархатисто-матовая фактура обеспечиваются за счет рационального сочетания стекловидной и кристаллических фаз, причем последняя представлена кристаллами анортита, рутила, корунда, титаната магния и ганита, каждый из которых вносит свой вклад в формирование структуры глазурей.

Ключевые слова: полуфриттованная глазурь, плитка для пола, кристаллические фазы, структура, степень износостойкости.

A. N. Shimanskaya, I. A. Levitskiy

Belarusian State Technological University

RESEARCH OF FEATURES OF STRUCTURE AND PHASE FORMATION OF WEAR-RESISTANT GLAZES IN THE $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ SYSTEM

The features of structure and phase formation of wear-resistant glazes in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ system using X-ray diffraction methods, the microscanning electron microscopy, infrared spectroscopic analysis and differential scanning calorimetry were investigated.

The correlation between the chemical, mineralogical composition, the structure and physicochemical properties of the glaze was revealed. Structure of glazes represents a continuous glass network, in which groups of $[\text{TiO}_4]$ and $[\text{ZnO}_4]$ can be integrated. Zinc oxide in researched glazes acts as a modifier oxide. Zn^{2+} cation, located in the voids, reduces the strength of the main structural bonds, lowers the melting temperature of the glazes, increases their temperature coefficient of linear expansion.

The complex research of physical and chemical properties, structure and phase composition of the synthesized glass-ceramic coatings allowed to reveal that ratio of $\text{TiO}_2 : \text{ZnO}$ in the wear-resistant glazes for floor tiles in the studied systems should be from 2 to 3.

It was found that a high degree of abrasion resistance and anti-slip velvety matte texture of glaze are provided by a rational combination of glassy and crystalline phases, the latter represented by anorthite, rutile, corundum, titanate magnesium and gahnite, each of which contributes to the formation of the glaze structure.

Key words: partially frit glaze, floor tile, crystalline phases, structure, abrasion resistance.

Введение. Современные технологии производства керамических плиток для полов предусматривают применение многофункциональных глазурных покрытий, которые, наряду с повышенными показателями износостойкости, физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками, отвечающими требованиям нормативно-технической документации, обеспечивают готовым изделиям антибактериальные и самоочищающиеся свойства, способность устранять неприятные запахи, очищать воздух путем удаления оксидов азота и др. [1].

Известно, что физико-химические свойства и декоративно-эстетические характеристики глазурных покрытий зависят от многих факторов, важнейшими из которых являются природа и относительное количество кристаллической фазы, состав и количество стекловидной фазы, количество, размер, форма и распределение кристаллов [2]. Поэтому целью работы явилось выявление взаимосвязи между химическим составом сырьевой композиции, физико-химическими свойствами, особенностями структуро- и фазообразования полуфриттованных глазурей, синтезированных в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$.

Основная часть. Сырьевая композиция для получения износостойких полуфриттованных глазурей включала полевой шпат, цинковые белила, диоксид титана, доломит, фритту ОР [3], кварцевый песок, технический глинозем, волластонит, каолин и огнеупорную глину (табл. 1).

В качестве глушителя выбран именно диоксид титана по ряду причин. Во-первых, он обеспечивает высокую степень глушения глазурных покрытий за счет формирования ситаллоподобной структуры глазури в результате образования центров кристаллизации по всему объему глазурного покрытия, а также выделения из стекловидного расплава в виде титанатов кальция, магния и др. Кроме того, TiO_2 способен изменять состав основных кристаллических фаз, воздействуя на температурный интервал образования и структуру продуктов кристаллизации [4]. Полученная ситаллоподобная структура глазури обеспечивает матовую фактуру покрытия и высокие значения износостойкости. К тому же диоксид титана меньше увеличивает вязкость стекловидного расплава по сравнению с другими глушителя-

ми [5]. Во-вторых, диоксид титана обеспечивает фотоиндуцированное уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях действия «мягкого» ультрафиолетового излучения, а также самоочищение поверхности керамической плитки [6].

Таблица 1

Шихтовые составы глазурей

Шифр состава	Содержание, % ¹		
	диоксид титана	цинковые белила	полевой шпат
1ц	13,0	2,0	20,0
Ц-1	12,5	2,5	20,0
2ц	12,0	3,0	20,0
3ц	11,0	4,0	20,0
Ц-2	10,0	5,0	20,0
Ц-3	7,5	7,5	20,0
Ц-4	5,0	10,0	20,0
4ц	12,0	2,0	21,0
5ц	11,0	3,0	21,0
6ц	10,0	4,0	21,0
7ц	11,0	2,0	22,0
8ц	10,0	3,0	22,0
9ц	10,0	2,0	23,0

Примечание. Общее количество остальных сырьевых компонентов во всех глазурях неизменно и составляет 65,0%.

Оксид цинка выполняет несколько функций в глазурях: является глушителем и плавнем, улучшает некоторые физико-химические и технологические свойства глазурного покрытия [7]. Он, являясь катализатором, усиливает кристаллизационную способность глазурей и может выделяться из стекловидного расплава в виде ганита, виллемита, титанатов цинка и др. [2]. Кроме того, Zn^{2+} обладает антибактериальными свойствами [8].

Технический глинозем и волластонит, имеющий микроигольчатую структуру, использовались в глазурной композиции в качестве кристаллического наполнителя, армирующего стекломатрицу и повышающего степень истираемости покрытий. Кроме того, волластонит расширяет интервал обжига глазурей, оказывает положительное влияние на технологические свойства глазурной суспензии, улучшает термостойкость, белизну, обеспечивает хороший разлив глазури и тем самым снижение количества дефектов поверхности [9].

¹Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание

Также предполагалось, что оксиды магния, кальция и титана, вносимые в данный состав полевым шпатом, доломитом и диоксидом титана, обеспечат образование кристаллов анортита, титанатов магния и кальция [10]. Титанаты магния и кальция обладают кристаллической решеткой типа шпинели, высокая прочность шпинелевой структуры делает эти соединения малорастворимыми в силикатном расплаве и устойчивыми против восстановительной газовой среды, в результате чего увеличивается глушащая способность диоксида титана и предотвращается появление синевато-серой окраски, связанной с переходом TiO_2 в оксиды с более низкой степенью окисления [11].

В качестве фриттованного компонента в состав глазурной композиции вводили фритту ОР, т. к. исследования [12] позволили сделать вывод о том, что при использовании данной фритты структура глазурных покрытий более однородна и характеризуется равномерным распределением глушащих фаз.

Глазурный шликер готовили совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3% при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1 : 1,5 : 0,5. Полученную суспензию влажностью 30–40% нанесли на высушенный до влажности не более 0,5% и покрытый ангобом полуфабрикат керамических плиток. Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре $1198 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 45 ± 2 мин в производственных условиях ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь).

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели MC-122 (Германия – Республика Беларусь), цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева, блеска и белизны на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измеряли на электронном dilatометре DIL 402 РС фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400°C, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия), ИК-спектроскопический анализ – на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. Thermo Scientific (США), дифференциальная сканирующая калориметрия

(ДСК) – на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия). Микроструктуру глазурных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Визуальная оценка полученных образцов показала, что синтезированные полуфриттованные глазури обладают преимущественно светло-желтой цветовой гаммой. Значения физико-химических свойств глазурных покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства глазурей

Шифр состава	Блеск, %	Белизна, %	Микротвердость, МПа	ТКЛР, $\cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$
1ц	14 ± 1	78 ± 2	7979 ± 100	$67,3 \pm 1$
Ц-1	16 ± 1	80 ± 2	8020 ± 100	$70,0 \pm 1$
2ц	17 ± 1	81 ± 2	8639 ± 100	$70,0 \pm 1$
3ц	19 ± 1	82 ± 2	7978 ± 100	$72,4 \pm 1$
Ц-2	25 ± 1	83 ± 2	7276 ± 100	$75,2 \pm 1$
Ц-3	30 ± 1	85 ± 2	7210 ± 100	$76,4 \pm 1$
Ц-4	45 ± 1	86 ± 2	6420 ± 100	$77,2 \pm 1$
4ц	15 ± 1	77 ± 2	7812 ± 100	$68,1 \pm 1$
5ц	20 ± 1	79 ± 2	7859 ± 100	$70,3 \pm 1$
6ц	25 ± 1	82 ± 2	7464 ± 100	$72,4 \pm 1$
7ц	15 ± 1	77 ± 2	7976 ± 100	$67,9 \pm 1$
8ц	18 ± 1	78 ± 2	8031 ± 100	$69,7 \pm 1$
9ц	15 ± 1	77 ± 2	8106 ± 100	$69,0 \pm 1$

Как видно из табл. 2, значения блеска глазурных покрытий лежат в интервале от 14 до 45%; белизны – 77–86%. Показатели белизны покрытий находятся на достаточно высоком уровне, что указывает на образование фаз с повышенными значениями коэффициента преломления (относительно среднего показателя преломления стекла 1,48–1,58).

Микротвердость образцов находится в пределах 6420–8639 МПа. Твердость глазурей по шкале Мооса составила 6,5. Значения ТКЛР синтезированных глазурей лежат в пределах $(67,3\text{--}77,2) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, ТКЛР керамического черепка составляет $(79,0\text{--}81,0) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Согласованность в системе «глазурь – ангоб – керамический черепок» позволила получить бездефектные термостойкие изделия.

Для изучаемых покрытий, нанесенных на керамическую подложку, было проведено определение термостойкости в соответствии с ГОСТ 27180–2001. Термическая стойкость всех глазурей составила 200°C.

Химическая устойчивость глазурей по ГОСТ 27180–2001 (воздействие раствора № 3 в течение 6 ч) обеспечивается благодаря формированию ситаллообразной структуры, пред-

ставленной химически устойчивыми кристаллическими фазами. Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков повреждения, сохраняя блеск и целостность.

Степень износостойкости покрытия состава Ц-2 составляет 3 (1500 оборотов, 7 циклов), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием во всех помещениях квартиры, а также небольшого офиса.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех глазурях диагностируется анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$), ганит ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и рутил (TiO_2). На основании полученных данных можно сделать вывод, что желтоватая окраска глазурей обусловливается наличием фазы рутила. По мнению авторов [4], рутил способен принять в свою кристаллическую решетку ионы красящих элементов, обуславливающих желтизну глазурей.

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) не идентифицируется только в глазурном покрытии Ц-4, поэтому можно сделать вывод, что глинозем, вводимый в состав сырьевой смеси в качестве инертного наполнителя с целью армирования стекломатрицы глазурного покрытия, полностью растворяется в стекловидной фазе при содержании цинковых белил в глазури 8,0–10,0%. Данный факт объясняется тем, что оксид цинка способен снижать температуру плавления и вязкость стекловидного расплава за счет образования легкоплавких эвтектик с температурой плавления ниже 1000°C [13].

Кроме того, в ходе исследования установлено, что в изучаемой системе наблюдается кристаллизация титаната магния ($2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$) при содержании диоксида титана в составе глазурной композиции более 12,0%. Следует так-

же отметить, что наблюдается закономерное снижение интенсивности дифракционных максимумов рутила (TiO_2) и повышение – ганита ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) при введении в сырьевую шихту цинковых белил взамен диоксида титана, что приводит к получению глазурных покрытий более светлых оттенков.

Исследования структуры глазурей методом электронной сканирующей микроскопии подтвердили данные рентгенофазового анализа и позволили установить, что глушение покрытий осуществляется преимущественно за счет процесса кристаллизации анортита, ганита и др. (рис. 2, 3).

Микронзондовый анализ показал, что поверхность глазурей состоит из хаотично ориентированных призматических и таблитчатых кристаллов размером 10–20 мкм, принадлежащих, очевидно, анортиту [14]. Идиоморфные октаэдрические кристаллы размером 10–30 мкм характерны для ганита. Рутил встречается в виде отдельных скоплений игольчатых и шестоватых кристаллов размером 5–10 мкм, чаще всего растущих радиально от общего основания. Форма кристаллов TiO_2 обусловлена тем, что октаэдры $[\text{TiO}_6]$ вытянуты вдоль главной оси в виде прямолинейных колонок [14].

Сравнение структуры покрытий с различным количеством цинковых белил и диоксида титана в составе (рис. 2, 3) показало, что при повышении содержания цинковых белил в глазури от 5,0 до 10,0%, вначале происходит укрупнение кристаллов, а затем их частичное или полное растворение в стекловидном расплаве, сопровождающееся снижением общего количества кристаллической фазы как на поверхности глазурного покрытия, так и в объеме.

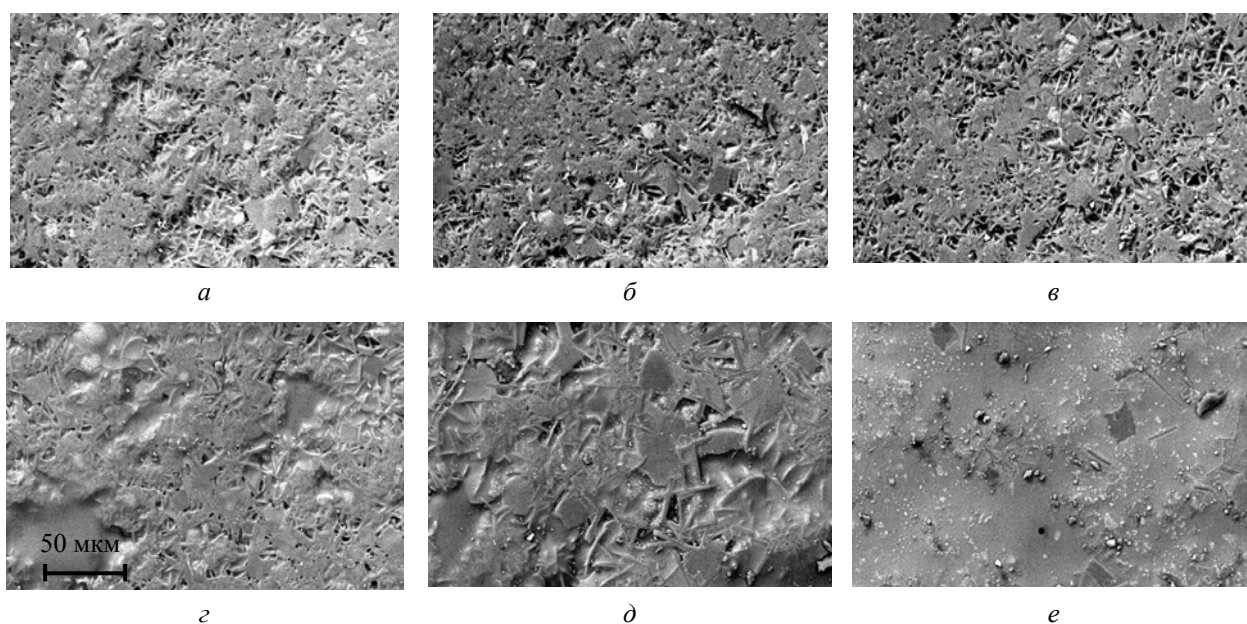
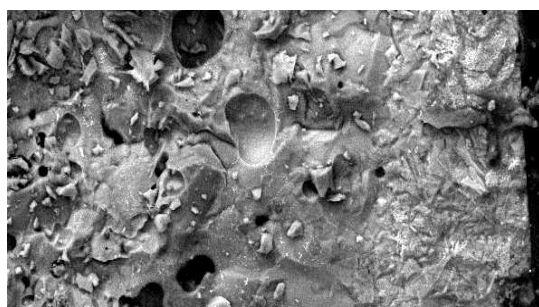
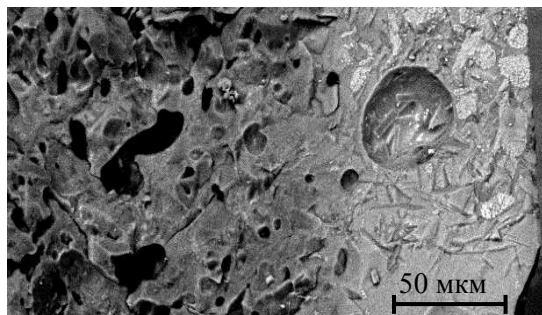


Рис. 2. Структура глазурных покрытий:
а – состав 1ц; б – 2ц; в – 3ц; г – Ц-2; д – Ц-3; е – Ц-4 (×500)



а



б

Рис. 3. Формирование контактной зоны в системе глазурь – ангоб – керамика: а – состав Ц-2; б – Ц-3 ($\times 500$)

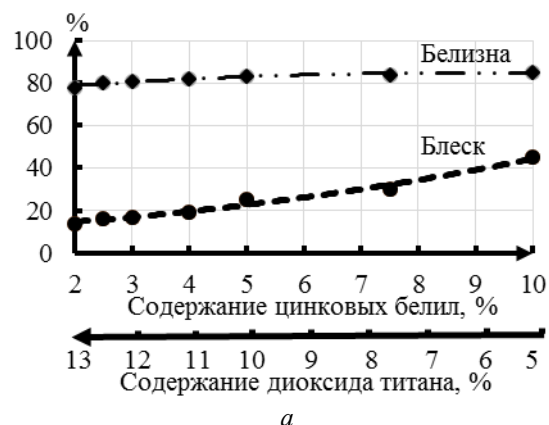
Эта особенность структуры глазурей обуславливает снижение микротвердости покрытий, повышение ТКЛР и блеска (рис. 4), а также изменение фактуры поверхности от шероховатой до бархатистой.

Некоторый рост значений микротвердости глазурей при введении 2,0–4,0% цинковых белил взамен диоксида титана (рис. 4, в) связан с тем, что ZnO в небольших количествах в данной системе способствует увеличению степени закристаллизованности покрытий.

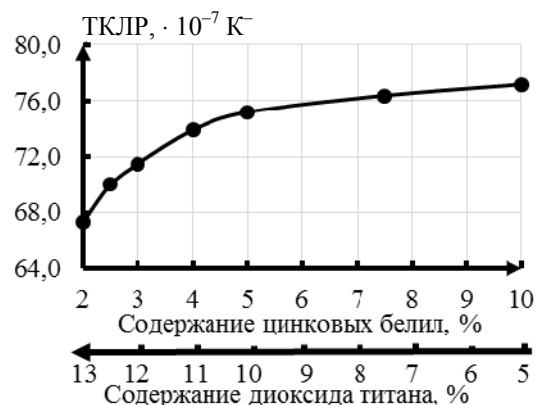
Следует отметить, что количество формирующейся при обжиге жидкой фазы непосредственно зависит от образования легкоплавких эвтектик, снижающих температуру начала стеклообразования и вязкости, которая в данном случае определяется содержанием цинковых белил в составе глазурной композиции.

Как видно из рис. 3, в составах Ц-2 и Ц-3 отсутствует четкая граница между слоями глазури, ангоба и керамической основы. Хорошо развитый контактный слой между глазурью и ангобом заполняет поверхностные трещины керамической основы, способствует прочному закреплению покрытия, смягчает механическое напряжение, возникающее между глазурью, ангобом и черепком, в результате чего повышается механическая прочность изделий.

Кроме того, на рисунке четко прослеживается тенденция к снижению степени закристаллизованности покрытия по всему объему.



а



б



в

Рис. 4. Изменение блеска и белизны (а), микротвердости (б) и ТКЛР (в) глазурных покрытий при введении цинковых белил взамен диоксида титана в состав шихты (содержание полевого шпата – 20,0%)

Так, глазурь состава Ц-2 (содержание цинковых белил – 5,0%) обладает ситаллоподобной структурой, стекловидная фаза представлена в виде тонких прослоек, обволакивающих зерна кристаллов, а глазурь состава Ц-3 (7,5% цинковых белил) представляет собой преимущественно стеклофазу, с небольшими скоплениями кристаллов анортита, рутила и ганита, распределенными неравномерно по объему покрытия.

Установлено, что при содержании цинковых белил в составе глазурной композиции в количестве 2–5% кристаллическая фаза, сцементированная стекловидной, равномерно распределена по всему объему покрытия, что обуславливает получение высококачественных износостойких глазурей плиток для полов. На всех покрытиях отсутствуют кратеры, наколы и другие дефекты поверхности.

Для получения сведений о структурной роли оксидов, входящих в состав опытных глазурей, о координационном состоянии ионов, а также об изменении степени полимеризации анионного каркаса по мере изменения глазурной композиции использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 5).

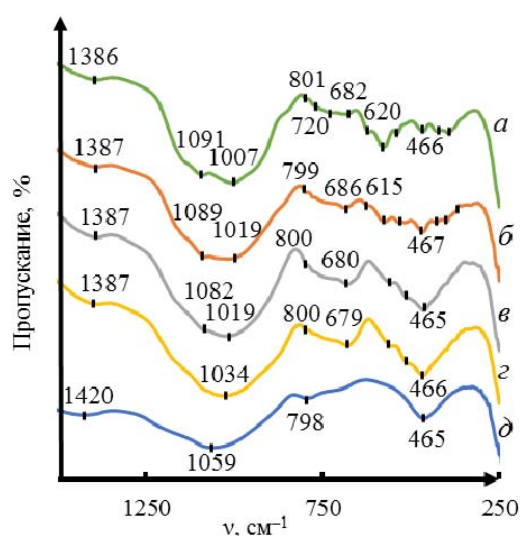


Рис. 5. ИК-спектры глазурей и фритты ОР:
а – состав 1ц; б – Ц-2; в – Ц-3;
з – Ц-4; д – фритта ОР

Спектры всех составов весьма сложны в связи с присутствием нескольких ионов в различном координационном состоянии и отражают наличие в стеклах групп с упорядоченной структурой.

Наличие полосы поглощения в области 1000–1100 см^{-1} в составах покрытий 1ц, Ц-2 и Ц-3 указывает на присутствие кремнекислородных группировок с различной степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Так, максимум полосы поглощения при 1003–1019 см^{-1} соответствует формированию группировок Si – O – Si в слоистой структуре (группы диликатного типа), при 1082–1091 см^{-1} – Si – O – Si в каркасной структуре [15], что свидетельствует об упрочнении структурной сетки стекла. Полоса поглощения с максимумами при 463–467 см^{-1} и 679–689 см^{-1} относится к антисимметричным деформационным колебаниям связей Si – O – Si в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ [15].

Полоса поглощения на ИК-спектре фритты ОР и состава Ц-4 в области 1030–1060 см^{-1} соответствует колебаниям сравнительно высокополяризованных групп из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, занимающих промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами. Такая высокая степень полимеризации кремнекислородных групп возможна только тогда, когда в кремнекислородную сетку дополнительно встраиваются группы $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$ [15].

Полосы поглощения в области 500–600 см^{-1} вероятнее всего связаны с наличием групп $[\text{ZnO}_4]$. Ослабление степени связности тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ друг с другом в составе Ц-4, о котором говорит смещение основного максимума поглощения в более низкочастотную область, происходит за счет увеличения концентрации ZnO в составе стекла, который в исследуемых глазурных покрытиях выступает в роли оксидомодификатора. Катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей, понижает температуру плавления глазури, повышает ТКЛР.

Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра при 1250–1550 см^{-1} с максимумами при 1386–1420 см^{-1} характерна для изолированных групп $[\text{BO}_3]$, которые способствуют повышению плавкости глазурей и их растекаемости [16]. Идентификация четырехкоординированного бора в стеклах, в которых присутствуют и взаимно накладываются близкие по частоте колебания атомов в связях Si – O – Si, затруднительна.

Полосы поглощения в области 700–900 см^{-1} с максимумом при 798–801 см^{-1} могут быть связаны с валентными колебаниями тетраэдров $[\text{AlO}_4]$. Следовательно, атомы алюминия входят в анионный каркас стекла и наряду с атомами кремния участвуют в образовании сетки стекла из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, этому процессу значительно способствуют крупные катионы Na^+ и Ca^{2+} [17]. Группа $[\text{AlO}_4]$ вносит в единицу структуры добавочный отрицательный заряд по сравнению с группой $[\text{SiO}_4]$. Компенсация заряда тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ осуществляется ионами щелочных и щелочноземельных металлов, в результате чего образуются совместимые с кварцоподобной трехмерной сеткой комплексы $[\text{AlO}_4]^- \text{Na}^+$ и $[\text{AlO}_4]^- \text{Ca}_{0,5}^{2+}$. К деформационным колебаниям тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ можно отнести полосы поглощения, наблюдаемые в области 400–500 см^{-1} . Наличие полосы поглощения в области 650–500 см^{-1} с максимумом при 615–620 см^{-1} в глазурных покрытиях состава 1ц и Ц-2 также может свидетельствовать о присутствии шестикоординированного алюминия в их структуре. При помощи рентгенофазового анализа установлено, что в данных составах

идентифицируется корунд, который растворяется в стекловидной фазе по мере увеличения содержания цинковых белил в составе глазурной композиции.

Сопоставляя данные, полученные при помощи методов ИК-спектроскопии для образцов глазурей и фритты ОР, не содержащей в своем составе диоксид титана, можно предположить, что широкая полоса поглощения в области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах связана с наличием групп $[\text{TiO}_6]$. Кроме того, можно предположить, что при содержании диоксида титана в составе глазури более 12,5%, он также может входить в анионный каркас стекла, так как на ИК-спектрах глазури состава 1ц и титансодержащей глазури [18] наблюдается полоса поглощения в области $800\text{--}690\text{ см}^{-1}$ с максимумом при $720\text{--}727\text{ см}^{-1}$, связанная с колебанием изолированных групп $[\text{TiO}_4]$ [15]. В местах внедрения $[\text{TiO}_4]$ в структурную сетку стекла сильно возрастает локальная диэлектрическая проницаемость, что приводит к ослаблению взаимодействия между полярными и структурными группировками, благодаря чему облегчается их упорядочение и кристаллизация [4].

Полосы поглощения с максимумами 427 , $398\text{--}399$ и 357 см^{-1} могут быть отнесены к дополнительным колебаниям связей различной природы.

Таким образом, в структуре сформировавшейся глазури установлено наличие изолированных групп $[\text{BO}_3]$, силикатов слоистой и каркасной структуры из группировок $[\text{SiO}_4]$, групп $[\text{TiO}_6]$, $[\text{AlO}_6]$, $[\text{TiO}_4]$, $[\text{ZnO}_4]$ и алюмокислородных тетраэдров $[\text{AlO}_4]$. Изучение ИК-спектров опытных составов позволило сделать вывод, что структура глазурей характеризуется единым, непрерывным алюмокремнекислородным каркасом, в который могут встраиваться группы $[\text{TiO}_4]$ и $[\text{ZnO}_4]$ в зависимости от состава глазури. Диоксид титана и оксид алюминия, не вошедшие в смешанный анионный каркас, остаются в катионной части структуры в виде рутила и корунда соответственно. Выявлено, что тетраэдрические группы $[\text{AlO}_4]$ замещают кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ из-за близости размеров, что способствует образованию алюмосиликатов. В частности, в данной глазури рентгенофазовым анализом выявлено наличие кристаллов анортита.

На рис. 6 приведены кривые ДСК, снятые в интервале температур $20\text{--}1200^\circ\text{C}$.

На кривых ДСК шихтовых композиций наблюдаются эндотермические эффекты с минимумами при 573°C , связанные с модификационным переходом β -кварца в α -кварц.

ДСК показала наличие эндоэффектов при $689\text{--}700^\circ\text{C}$ и $926\text{--}938^\circ\text{C}$, которые, по нашему

мнению, характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и кальция соответственно, входящих в состав доломита.

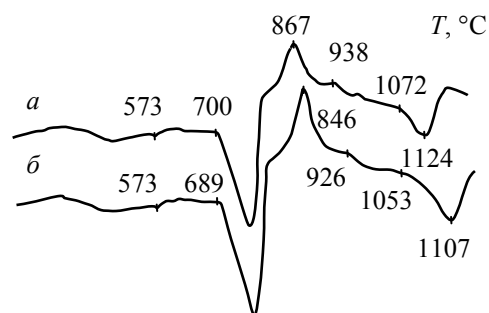


Рис. 6. Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт: а – 1ц; б – Ц-2

Интенсивный экзотермический тепловой эффект при температуре $846\text{--}867^\circ\text{C}$, наблюдаемый между двумя рассматриваемыми эндотермическими минимумами, скорее всего свидетельствует о высокой интенсивности кристаллизационных процессов. В данном температурном интервале возможно наложение эффектов, сопровождающих полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия.

Анализ также показал наличие эндотермического эффекта в интервале температур $1050\text{--}1130^\circ\text{C}$, который связан с плавлением составляющих шихты.

Как видно из рис. 6, наблюдается снижение температуры плавления глазурного покрытия при повышении содержания ZnO в составе глазури, что также подтверждает сделанные выше выводы о структурной роли оксида цинка.

Закключение. На основании проведенных исследований в качестве оптимальных выбраны глазурные покрытия светло-желтого цвета 3ц, Ц-2 и бц. Данная область ограничена следующим соотношением компонентов, %: полевой шпат – $20,0\text{--}21,0$; цинковые белила – $5,0\text{--}4,0$; диоксид титана – $10,0\text{--}11,0$ при постоянном количестве фритты ОР, доломита, глинозема, каолина, кварцевого песка, огнеупорной глины и волластонита. Физико-химические свойства оптимальных составов полуфриттованных глазурей: блеск составляет $19\text{--}25\%$; белизна – $82\text{--}84\%$; ТКЛР – $(72,4\text{--}75,2) \cdot 10^{-7}\text{ К}^{-1}$; микротвердость – $6978\text{--}7464\text{ МПа}$; твердость по шкале Мооса – $6,5$; термическая стойкость – 200°C ; покрытия являются химически стойкими к раствору № 3 (ГОСТ 27180–2001). Фазовый состав характеризуется наличием анортита, рутила, корунда, ганита и титаната магния.

Таким образом, комплексное исследование физико-химических свойств, структуры и фазового состава синтезированных стеклокристалли-

ческих покрытий позволило выявить, что для получения износостойких глазурей плиток для полов светлых тонов в изученной системе соотношение $\text{TiO}_2 : \text{ZnO}$ должно составлять от 2 до 3.

Установлено, что ZnO в исследуемых глазурных покрытиях выступает в роли оксидомодификатора, катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей, понижает температуру плавления глазурей, повышает их ТКЛР.

Следует также отметить, что высокая степень износостойкости глазурных покрытий и

антискользящая бархатисто-матовая фактура обеспечиваются за счет рационального сочетания стекловидной и кристаллических фаз, причем последняя представлена кристаллами анортита, рутила, корунда, титаната магния и гани-та, каждый из которых вносит свой вклад в формирование структуры глазурей.

Таким образом, использование плиток для полов, декорированных разработанными составами глазурных композиций, увеличит срок их эксплуатации за счет повышения степени износостойкости.

Литература

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review // *Journal of Material Science*. 2012. Vol. 47. P. 553–582.
2. Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г. В. Лисачук [и др.]. Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. 480 с.
3. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь. № а 20101442 / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н. В. Шульгович; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012. Бюл. № 1. С. 95–96.
4. Ходаковская Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. 288 с.
5. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Милевская Р. Н. Влияние добавок диоксида титана на свойства глухих глазурей // *Стекло и керамика*. 1983. № 10. С. 25–27.
6. Foster H. A., Ditta I. B., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2007. Vol. 90. No. 6. P. 1847–1868.
7. Микроструктура глушеных покрытий / К. С. Кутателадзе [и др.] // *Стекло и керамика*. 1978. № 2. С. 27–28.
8. ZnO Applications and Challenges / O. Oprea [et al.] // *Current Organic Chemistry*. 2014. Vol. 18. No. 2. P. 192–203.
9. Быков Е. А., Самсонова Т. Е. Использование современных материалов ЗАО «Геоком» для производства керамических изделий // *Стекло и керамика*. 2006. № 9. С. 36–39.
10. Грум-Гржимайло О. С., Кошляк Л. Л., Туник Т. М. Формирование глушащих фаз в многокальциевых глазурях // *Стекло и керамика*. 1982. № 9. С. 26–29.
11. Блюмен Л. М. Глазури. М.: Промстройиздат, 1954. 175 с.
12. Износостойкие глазурные покрытия для декорирования плиток для полов / И. А. Левицкий [и др.] // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2011. № 3. С. 14–17.
13. Износостойкие нефритованные белые глазури в производстве плиток для полов / М. И. Рыщенко [и др.] // *Стекло и керамика*. 1989. № 4. С. 17–19.
14. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2007. 721 с.
15. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 346 с.
16. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
17. Туник Т. М., Кошляк Л. Л., Грум-Гржимайло О. С. Глухие бесциркониевые глазури // *Стекло и керамика*. 1981. № 12. С. 17–18.
18. Шиманская А. Н., Левицкий И. А. Особенности формирования износостойких глазурных покрытий плиток для полов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии». Минск, 2014. С. 102–105.

References

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review. *Journal of Material Science*, 2012, vol. 47, pp. 553–582. DOI: 10.1007/s10853-011-5981-y.
2. Lisachuk G. V., Ryshchenko M. I., Belostotskaya L. A., Trusova Yu. D., Fedorenko Ye. Yu., Shchukina L. P. *Steklokristallicheskie pokrytiya po keramike* [Glass-ceramic coatings for ceramics]. Kharkiv, NTU «KhPI» Publ., 2008. 480 p.
3. Levitskiy I. A., Barantseva S. Ye., Poznyak A. I., Shul'govich N. V. *Frittovannaya sostavlyayushchaya glushenoy glazuri* [Fritted component of opaque glaze]. Patent BY, no. 15539, 2012.
4. Khodakovskaya R. Ya. *Khimiya titansoderzhashchikh stekol i sitallov* [Chemistry of titanium glasses and glass-ceramics]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 288 p.

5. Bobkova N. M., Levitskiy I. A., Milevskaya R. N. Influence of titania additions on the properties of opaque glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1983, no. 10, pp. 25–27 (In Russian).
6. Foster H. A., Ditta I. B., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, vol. 90, no. 6, pp. 1847–1868. DOI: 10.1007/s00253-011-3213-7.
7. Kutateladze K. S., Gaprindashvili G. G., Loladze G. Z., Tedeishvili L. K. Microstructure of opaque glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1978, no. 2, pp. 27–28 (In Russian).
8. Oprea O., Andronescu E., Ficaï D., Ficaï A., Oktar F. N., Yetmez M. ZnO Applications and Challenges. *Current Organic Chemistry*, 2014, vol. 18, no. 2, pp. 192–203. DOI: 10.2174/13852728113176660143.
9. Bykov Ye. A., Samsonova T. Ye. Use of modern materials from GEOKOM Co. for production of ceramic ware. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2006, no. 9, pp. 36–39 (In Russian).
10. Grum-Grzhimaylo O. S., Koshlyak L. L., Tunik T. M. Formation of opacifying phases in multicalcium glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1982, no. 9, pp. 26–29 (In Russian).
11. Blyumen L. M. *Glazuri* [Glazes]. Moscow, Promstroyizdat Publ., 1954. 175 p.
12. Levitskiy I. A., Barantseva S. Ye., Shul'govich N. V., Poznyak A. I. Wear-resistant glaze coating for decorating floor tile. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka* [Construction materials, the equipment, technologies of XXI century], 2011, no. 3, pp. 14–17 (In Russian).
13. Ryshchenko M. I., Novikov A. Yu., Trusova Yu. D., Lisachuk G. V., Olefirenko N. G. Wear resistant unfritted white glazes in floor tile production. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1989, no. 4, pp. 17–19 (In Russian).
14. Betekhtin A. G. *Kurs mineralogii* [Course of mineralogy]. Moscow, KDU Publ., 2007. 721 p.
15. Lazarev A. N. *Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov* [Vibrational spectra and structure of silicates]. Leningrad, Nauka Publ., 1968. 346 p.
16. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow, MGU Publ., 1967. 189 p.
17. Tunik T. M., Koshlyak L. L., Grum-Grzhimaylo O. S. Opacified zircon-free glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1981, no. 12, pp. 17–18 (In Russian).
18. Shymanskaya A. N., Levitskiy I. A. [Features of formation wear-resistant floor tile glazes]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii («Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii»)* [Materials of the Interregional Scientific and Practical Conference (“Resource- and energy-saving technologies and equipment, environmentally friendly technologies”)]. Minsk, 2014, pp. 102–105 (In Russian).

Информация об авторах

Шиманская Анна Николаевна – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Information about the authors

Shimanskaya Anna Nikolaevna – PhD student, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Levitskiy Ivan Adamovich – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Поступила 16.02.2016